

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002747

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 013 173.2
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 April 2005 (15.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

07.04.2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 013 173.2

Anmeldetag:

17. März 2004

Anmelder/Inhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 80686 München/DE

Bezeichnung:

Oleophobe anorganische Membranen und Verfahren zu deren Herstellung

IPC:

B 01 D, B 60 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. März 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

Gleiss & Große

Patentanwälte · Rechtsanwälte
European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys

Intellectual Property Law
Technology Law

Leitzstraße 45
D-70469 Stuttgart
Telefon: +49 (0)711 99 3 11-0
Telefax: +49 (0)711 99 3 11-200
E-Mail: office@gleiss-grosse.com
Homepage: www.gleiss-grosse.com

Dr. jur. Alf-Olav Gleiss · Dipl.-Ing. · PA
Rainer Große · Dipl.-Ing. · PA
Dr. Andreas Schrell · Dipl.-Biol. · PA
Torsten Armin Krüger · RA
Nils Heide · RA
Armin Eugen Stockinger · RA

PA: Patentanwalt · European Patent Attorney
European Trademark Attorney
RA: Rechtsanwalt · Attorney-at-law · Admitted for
Representation at the EU-Trademark Office (OHIM), Alicante

In cooperation with
Shanghai Zhi Xin Patent Agency Ltd.
Shanghai · China

Patentanmeldung

Oleophobe anorganische Membranen und Verfahren zu deren Herstellung

**Fraunhofer-Gesellschaft
zur Förderung der angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27c**

80686 MÜNCHEN

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft oleophobe anorganische Membranen, insbesondere keramische und metallische Membranen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Tankentlüftungsanlagen, insbesondere Kraftstoffadsorber, die oleophobe anorganische Membranen enthalten.

Verbrennungskraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren, Brennstoffzellen, Turbinen, Düsenmotoren etc. für Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe und andere mobilen und stationäre Maschinen wie

10 Rasenmäher, Motorsägen, Stromgeneratoren etc. setzen zu ihrem Betrieb in der Regel einen Kraftstofftank voraus. Naturgemäß haben die eingesetzten Kraftstoffe wie insbesondere Ethanol, Methanol, Ottokraftstoffe Motorenbenzol, und Turbinenkraftstoff (JP 4), aber auch Dieselkraftstoffe, Kerosin, Motorenpetroleum und hoch siedende

15 Turbinenkraftstoffe (JP 5) unter Normalbedingungen einen hohen Dampfdruck und Siedebereiche, die im Bereich ab etwa 30°C liegen. Daher bilden sich in den Tankanlagen, insbesondere verstärkt durch die in mobilen Anlagen auftretende Vergrößerung der Oberfläche durch mechanische Durchmischung des flüssigen Kraftstoffs oder

20 durch dessen Erwärmung, Kraftstoffdämpfe, die bereits im Normalbetrieb einen erheblichen Druck auf die Tankanlagen und das Kraftstoffsystem ausüben können. Um eine Leckage oder ein Bersten zu verhindern, muss deshalb in Tankanlagen und Kraftstoffsystemen für entsprechenden Druckausgleich gesorgt werden.

25 Bekanntermaßen wird der Druckausgleich über ein aufwändiges Entlüftungssystem erreicht, worin in erster Linie, insbesondere basierend auf verschiedenen Schwimmern und Siphons, die Flüssigkeit

5 vom störenden Dampf getrennt werden soll, um zu verhindern, dass flüssiger Kraftstoff austritt. Insbesondere bei Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen verbietet der gesetzliche Emissionsschutz das Austreten von Kraftstoffdämpfen aus der Tankanlage in die Umwelt. Das Entlüftungssystem ist daher meist als geschlossenes System ausgeführt. Zweckmäßigerweise schließt sich an das Entlüftungssystem der Tankanlage eine Adsorptionsstrecke an. Eine solche Adsorptionsstrecke beinhaltet einen Kraftstoffadsorber, der die austretenden Dämpfe bindet. Nach Bedarf ist durch ein „Spülen“
10 des Adsorbermaterials mit beispielsweise Frischluft eine Zuführung der gebundenen Kraftstoffdämpfe in die Verbrennung gewährleistet.

Um eine nachteilhafte rasche Überladung des Kraftstoffadsorbers durch den Kontakt des Adsorbers mit flüssigem Kraftstoff zu verhindern, müssen Maßnahmen getroffen werden, um einen Kontakt zwischen flüssigem Kraftstoff und dem Kraftstoffadsorber zu vermeiden.
15

Neben den Tankanlagen für Kraftstoffe für mobile und stationäre Verbrennungskraftmaschinen tritt diese Problematik auch bei anderen Tankanlagen oder Reaktoren bei der Verwendung hochflüchtiger Medien auf; beispielsweise bei der Produktion und Lagerung von organischen Lösungsmitteln oder in Kraftstoffraffinerien.
20

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht demgemäß im Wesentlichen darin, Mittel und Verfahren bereitzustellen, die eine verbesserte und einfachere Trennung der Flüssigphase und der Dampfphase von organischen Lösungsmitteln, insbesondere von Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren, ermöglicht.
25 Dabei soll insbesondere ein einfacher Druckausgleich ermöglicht beziehungsweise der nachteilhafte Kontakt zwischen der Flüssig-

phase und einem Adsorber für die Dampfphase, insbesondere einem Kraftstoffadsorber, vermieden werden.

Das zugrundeliegende technische Problem wird gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer oleophoben anorganischen Membran. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass eine anorganische Membran mit mindestens einer Perfluoralkylverbindung oberflächenmodifiziert wird und so eine oleophobe anorganische Membran erhalten wird.

Die Erfinder fanden überraschend, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oleophoben anorganischen Membranen von flüssigem Kraftstoff sehr schlecht benetzt werden. Ist die erfindungsgemäß erhaltene oleophobe anorganische Membran bevorzugt porös ausgebildet, kann der flüssige Kraftstoff trotzdem nur bei extrem großen Drücken durch die Membran hindurchtreten. Andererseits können die Kraftstoffdämpfe durch die Membranporen diffundieren. Vorteilhafterweise wird so eine einfache Trennung von flüssigem Kraftstoff und der Dampfphase ermöglicht und ein Druckausgleich in einer Tankanlage auf einfache Weise erreicht. Die anorganischen oleophoben Membranen der vorliegenden Erfindung eignen sich dabei insbesondere, um als Bestandteil einer Tankentlüftung Dampf von Flüssigkeit zu trennen. Die Tankentlüftung ist in erster Linie zum Druckausgleich (Gefahr des Berstens) notwendig. Die Membranen eignen sich auch, um vor einem Dampf- oder Lösemitteladsorber Dampf von Flüssigkeit zu trennen, um so ein schnelles Überladen des Adsorbers zu verhindern. Komplizierte Siphonsysteme, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, sind daher nicht mehr erforderlich, um ein Austreten von flüssigem Kraftstoff beziehungsweise ein schädliches Benetzen der Kraftstoff-

adsorber mit dem flüssigem Kraftstoff zu verhindern. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die anorganische Membran als poröse Membran ausgebildet und weist vorzugsweise eine Porengröße von 1 nm bis 100 µm auf.

- 5 Besonders vorteilhaft sind die eingesetzten anorganischen Membranen, wie keramische oder metallische Membranen gegen die meisten Kraftstoffe und organische Lösungsmittel inert. Im Gegensatz zu organischen Polymermembranen sind die erfindungsgemäß erhaltenen anorganischen Membranen dauerhaft gegen die Einwirkungen
- 10 der Kraftstoffe beziehungsweise der organischen Lösungsmittel stabil. Erfindungsgemäß ist die anorganische Membran eine keramische Membran. In einer weiteren bevorzugten Variante ist die anorganische Membran eine metallische Membran.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die anorganische Membran in der Oberflächenmatrix zusätzlich hydrophile Komponenten auf.

- Bevorzugt wird die anorganische Membran im erfindungsgemäßen Verfahren durch den Vorgang der Silanisierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert und eine oleophobe anorganische
- 20 Membran erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die anorganische Membran durch den Vorgang der Plasmabeschichtung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert.

- 25 Schließlich wird in einer weiteren Ausführungsform die anorganische Membran durch den Vorgang der Lackierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die oleophobe, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierte anorganische Membran, welche bevorzugterweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Wie vorstehend dargestellt,
- 5 kann die erhaltene oleophobe anorganische Membran zweckmäßigerweise in Kraftstofftankanlagen, in Entlüftungssystemen, innerhalb der Kraftstoffadsorptionsstrecke sowie vor einem herkömmlichen Kraftstoffadsorber eingesetzt werden, um den aufgefundenen technischen Effekt zu erzielen.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der oleophoben anorganischen Membran in einem Entlüftungssystem, zum Beispiel einer Kraftstoffanlage, insbesondere vor einem herkömmlichen Kraftstoffadsorber beziehungsweise die Verwendung der Membran in einem verbesserten Kraftstoffadsorber,
- 15 also einem an sich bekannten Kraftstoffadsorber, der vorgeschaltet eine anorganische, oleophobe Membran der vorliegenden Erfindung enthält.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein verbesserter Kraftstoffadsorber, welcher mindestens eine oleophobe anorganische Membran gemäß der Erfindung enthält.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Kraftstoffadsorptionsstrecke, welche eine erfindungsgemäße oleophobe anorganische Membran und/oder den erfindungsgemäßen verbesserten Kraftstoffadsorber enthält.
- 25 Schließlich ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Entlüftungssystem einer Kraftstoffanlage, welche eine erfindungsgemäße oleophobe anorganische Membran und/oder einen

erfindungsgemäßen verbesserten Kraftstoffadsorber der Erfindung und oder die erfindungsgemäße Kraftstoffadsorptionsstrecke enthält.

- 5 Gemäß der erfindungsgemäßen Lehre kann mittels der bereitgestellten oleophoben, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierten anorganischen Membranen in technisch wesentlich einfacher Weise ein Druckausgleich in einer Tankanlage erreicht werden. Ein so realisierter Druckausgleich ist damit auch kostengünstiger und weniger stör anfällig. Die Erfindung erlaubt darüber hinaus eine Gewichtsreduktion der Tankanlagen und ermöglicht so die Konstruktion
- 10 neuartiger verbesserter Tankanlagen.

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer oleophoben anorganischen Membran aus einer anorganischen Membran und mindestens einer Perfluoralkylverbindung, wobei die anorganische Membran mit einer Perfluoralkylverbindung oberflächenmodifiziert wird und eine oleophobe anorganische Membran erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine keramische Membran ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine metallische Membran ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch Silanisierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch Plasmabeschichtung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch Lackierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine Porengröße von 1 nm bis 100 µm aufweist.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Membran in der Oberflächenmatrix zusätzlich hydrophile Komponenten aufweist.

9. Oleophobe, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierte anorganische Membran.

10. Membran nach Anspruch 9, erhältlich mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

5 11. Verwendung der oleophoben anorganischen Membran nach Anspruch 9 oder 10 in einem Entlüftungssystem, zum Beispiel einer Kraftstoffanlage oder/und vor einem Kraftstoffadsorber.

12. Kraftstoffadsorber, enthaltend mindestens eine oleophobe anorganische Membran nach Anspruch 9 oder 10.

10 13. Kraftstoffadsorptionsstrecke, enthaltend den Kraftstoffadsorber nach Anspruch 12.

15 14. Entlüftungssystem einer Kraftstoffanlage, enthaltend eine Membran nach Anspruch 9 oder 10 und/oder den Kraftstoffadsorber nach Anspruch 12 und/oder enthaltend die Kraftstoffadsorptionsstrecke nach Anspruch 13.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft oleophobe anorganische Membranen sowie Verfahren zu deren Herstellung, welche vor Kraftstoffadsorbieren von Entlüftungssystemen von Kraftstoffanlagen eingesetzt werden können, und eine Trennung von flüssigem Kraftstoff und der Kraftstoffdampfphase ermöglichen.